

© 2002 MicroPatent

MicroPatent® MPI Legal Status Report (Single Patent)**1. JP2002249709A 20020906 COATING COMPOSITION CONTAINING POLYESTER RESIN AND MELAMINE RESIN AND METHOD FOR FORMING COATING FILM****Assignee/Applicant:** NIPPON PAINT CO LTD**Inventor(s) :** KAWAMURA KAZUYUKI**Priority (No,Kind,Date) :** JP2001048539 A 20010223 X**Application(No,Kind,Date):** JP2001048539 A 20010223**IPC:** 7C 09D 167/00 A**Language of Document:** NotAvailable**Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating composition enabling the wet-on-wet lamination of an intermediate coating film and a coating film composed of sash black on a sash part without causing the inversion on the boundary of both coating films even on the sealer at the edge part of the sash and free from other troubles in appearance such as surface roughening and provide a method for forming the coating film.

SOLUTION: The coating composition contains a polyester resin and a melamine resin. The melamine resin has a number- average molecular weight of 1,500-5,000 and the amount of the melamine resin is 1-10 wt.% based on the solid resin component of the coating composition.

Legal Status: There is no Legal Status information available for this patent

Unexamined Patent Publication (A)
Japan Unexamined Patent Publication 2002-249709 (P2002-249709A)

(21) Application number
Japan Patent Application 2001-48539 (P2001-48539)

(54) Name of the Invention
The coating composition containing polyester resin and melamine resin and the coating film formation method.

(57) Abstract

[Problem to be solved by the Invention]

This invention is to offer the coating composition and the coating film formation method which do not cause reversal at a boundary side of both coating film even on a sealer of a edge part of a sash, and also do not produce other poor appearance, such as rough surface, when laminating a inside coating film and a coating film which consists of sash black on a sash part by wet-on-wet.

[Mean to Solve the Problem]

It is a coating composition containing polyester resin and melamine resin which has the characteristic of having the above-mentioned melamine resin that has the average number molecular weight 1500-5000 and has 1-10 % weight% in respect to the resin solid of the above-mentioned coating composition.

[Claims]

[Claim 1]

The coating composition containing polyester resin and melamine resin which has the characteristic of having the one which has the average number molecular weight 1500-5000 for the above-mentioned melamine resin and has 1-10 % weight% in respect to the resin solid of the above-mentioned coating composition.

[Claim 2]

The melamine resin is the coating composition of claim 1 whose average number molecular weight is 1800-3500.

[Claim 3]

The melamine resin is the coating composition given in claim 1 or 2 which has 2-4 weight % in respect to the resin solid of the coating composition.

[Claim 4]

Furthermore, it is the coating composition given in claim 1, 2, and 3 which has the average number molecular weight less than 1500 and contains melamine resin, and its combination ratio of polyester resin and total melamine resin by the weight standard for solid part is 80/20-50/50.

[Claim 5] The coating composition given in the claim 1, 2, 3, and 4 which is applied to the sash part of an automobile.

[Claim 6]

The coating film formation method which includes the process of applying an intermediate coat on a coating film obtained by applying sealer to base material and then applying the coating composition given in claim 1, 2, 3, 4, and 5 over this by wet-on-wet.

[Claim 7]

The base material which has the coating film obtained by the coating film formation method of claim 6.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

This invention relates to the coating composition which contains polyester resin and melamine resin, and in detail, it is about the coating composition which contains polyester resin and melamine resin, and is suitable to apply to the sash part of an automobile.

[0002]

[Prior Art]

The outside body plate of an automobile including the sash part (frame of the windowpane of a door) generally is heat hardened by heat hardening the coating film obtained and then applying top coat except on the sash part of outside plate after forming an electrodeposition coating film on the whole and applying the intermediate coat, and applying black paint (sash black) only on the sash part by wet-on-wet system without stiffening the coating film.

The edge part whose end part of the outside plate is inserted inside among the sash parts is usually printed by applying a sealer that is generally consists of vinyl chloride resin or silicone before the application of an intermediate coat.

[0003]

In order to improve the overall result level of automobile paint by finishing the sash part as the same level as the other parts, in Japan Unexamined Patent Publication No. Showa 62-149765, the acrylics / melamine resin, which is suitable to be applied over the coating film whose main ingredient is polyester resin characterized by having 45-30 weight % of acrylic resins, 5-20 weight % of melamine resin, 0.5-5 weight % of pigments, and 49.5-45 weight % of solvents by the wet-on-wet system, is indicated.

[0004]

Moreover, in order to prevent reversal of coating film, to aim at development of the paint method that does not leave any top coat dust except on the sash part and does not reduce the finished appearance in parts filled with agents like sealing agent while making the adjustment of the surface tension of a intermediate coat and top coat for sash for sash that was needed before almost unnecessary, in Japan Unexamined Patent Publication No. Heisei 5-7827, the paint method characterized by giving the CHIKUSOTOROPIKKU nature to a coloring top coat by adding silica system fine powder, in the paint method in which the coloring top coat was applied

on a non-hardened inside coating film side and both of these coating films were heat hardened, is indicated.

[0005]

However, a reversal was generated in boundary side of both coating film where an intermediate coat and sash black were applied over by wet-on-wet system at the at the edge part of a sash under the influence of a plasticizer which was carries out by BURIDO (shift) from sealer, and there was a problem that the finished appearance fell.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

In order to solve the above-mentioned problems, this invention is to offer the coating composition and the coating film formation method which does not cause the reversal in boundary side of both coating film even at the edge part to sash and does not generate other poor appearance, such as rough surface in a general side, when laminating the coating film consists of the intermediate coat and the sash black on the sash part.

[0007]

[Means to Solve the Problem]

The inventors found out that although only the adjustment of the surface tension and the viscous increase by an additive agent etc. are still inadequate for reversal prevention and generates other faults, such as rough surface, with the usual coating composition the containing polyester resin and the melamine resin, it becomes suitable to be used as coating film for the sash part by adding specific amount of melamine resin which has high polymer amount with its average number molecular weight 1500-5000 without generating reversal and the other problems on the appearance, such as rough surface, and completed this invention.

[0008]

That is, this invention is about the coating composition that contains polyester resin and melamine resin, and characterized by having 1-10 weight % of the one with average number molecular weight 1500-5000 in respect to the resin solid of the above-mentioned coating composition for the above-mentioned melamine resin.

As for the above-mentioned melamine resin, it is desirable that its average number molecular weight is 1800-3500, and it is also desirable that it is 2-4 weight % in respect to the resin solid part of the above-mentioned coating composition.

Further, the above-mentioned coating composition contains the melamine resin whose average number molecular weight is less than 1500, and the combination ratios of the above-mentioned polyester resin and the total above-mentioned melamine resin of the above-mentioned coating composition in the weight standard for a solid are 80/20-50/50 preferably.

As for the above-mentioned coating composition, it is desirable to be what is applied to the sash part of a car.

This invention is about the coating film formation method which include the process of applying an intermediate coat on a coating film obtained by applying sealer to base material and then applying the coating composition by wet-on-wet. This invention is about the base material which has the coating film obtained by the above-mentioned manufacturing method of the coating film. Hereafter, this invention is explained in detail.

[0009]

The coating composition of this invention contains the melamine resin other than polyester resin as coating film formation nature resin. The average number molecular weight of the above-mentioned melamine resin is 1500-5000.

The reversal is caused especially in the boundary side of coating film obtained with sash black and the inside coating film at the edge part of the sash when it is less than 1500, and it becomes inferior in the coating film physical properties, such as weakening and firming of the coating film when it exceeds 5000. Preferably, it is 1800-3500. The average number molecular weight is the value of polystyrene conversion based on the gel permeation chromatography in this specification.

[0010]

Although it can be used as melamine resin used in this invention if it has the average number molecular weight within the above-mentioned limit, it is better to use the one which has the structure in which 3-5 triazine cores, or more preferably 5-8 are condensed.

Thus, the one with comparatively high degree of condensation tends to have the comparatively high average number molecular weight which is within the above-mentioned limits, and while the flow degree at the time of heating becomes small since the reaction start speed is quick and reversal between coating film is not generated easily, it has comparatively high degree of cross-linkage of the coating film obtained by hardening and excels in the coating film performance.

[0011]

As for the above-mentioned melamine resin, what is replaced by the alkyl group of n-butyl or i-butyl is still more desirable. By this, the wettability improves, and the reversal prevention works effectively.

[0012]

As for such melamine resin, although MF-008 (Nippon Paint Co., Ltd. product) is suitable, other commercial products, for example, super BEKKAMIN 13-548 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. product) etc. can be used. The above-mentioned melamine resin is 1-10 weight % in respect to the resin solid part of the coating composition of this invention.

The reversal prevention is not effectively performed when it is less than 1 weight %, and %, poor appearance, such as rough surface of coating film, is generated and the adhesion nature with the inside coating film becomes inferior since the coating film formed becomes hard and firm when it exceeds 10weight%. Preferably, it is 2-4 weight %.

[0013]

The coating composition of this invention usually uses the melamine resin which has the average number molecular weight which is not within the above-mentioned specification limit as a hardening agent along with the one which uses the melamine resin which has the average number molecular weight within the above-mentioned specification limits, and with this invention, it is possible to improve the reverse in the boundary side of the inside coating film and the sash black film even at the edge part of the sash of the car body by adding comparatively small amount of the above-mentioned melamine resin with high polymer amount in addition to the latter melamine resin used as a main hardening agent.

The hardening agent used for usual paints other than amino resin if needed can also be further used for the coating composition of this invention, for example, other amino resin, such as urea resin, a block poly isocyanate compound, etc. are mentioned.

[0014]

As for the total melamine resin contained in the coating composition of this invention, it is desirable to set the combination ratio of polyester resin and total melamine resin by the weight standard for solid at 80/20-50/50.

If there is too little melamine resin than the above-mentioned range, hardenability becomes inadequate and the hardness and water proof of the obtained coating film becomes poor. If there is more melamine resin than this range, the coating film formed becomes weak and firm and its adhesion nature falls. It is more preferably at 70/30-60/40.

[0015]

The other amino resin and the above-mentioned melamine resin can usually be used with an acid catalyst. As for the above-mentioned acid catalyst, it is not especially limited, and for example, paratoluenesulfonic acid, dodecylbenzene sulfonic acid, dinonylnaphthalenesulfonic acid, dinonylnaphthalene disulfonic acid etc. can be mentioned.

[0016]

The coating composition of this invention further contains polyester resin as coating film formation nature resin. The above-mentioned polyester resin is a basic resin ingredient which gives concealment of a ground, and surface flatness and smooth nature, etc. As for the above-mentioned polyester resin, it is not especially limited, and for example, the one which is usually used for the paint as coating film formation nature resin can be used.

[0017]

As for the above-mentioned polyester resin, it is desirable that its average number molecular weight is 1000-4000. The coating film performances, such as water resistance, fall and also there is a possibility of causing a mixture when it is less than 1000. When it exceeds 4000, while the appearance (skin) of coating film obtained falls, the degree of viscosity at the time coating becomes too high. Preferably, it is 1500-3200.

[0018]

As for the above-mentioned polyester resin, it is desirable that its acid value is 4-15 mgKOH/g. The hardenability becomes poor when it is less than 4 mgKOH/g, and the water resistance falls when it exceeds 15 mgKOH/g. Preferably, it is 6-10 mgKOH/g.

As for the above-mentioned polyester resin, it is desirable that its hydroxyl value is 50-150. The hardenability becomes poor when it is less than 50, and the coating film becomes too hard when it exceeds 150, therefore the adhesion and the chipping-proof nature also fall. Preferably, it is 80-120.

[0019]

The above-mentioned polyester resin can be manufactured by carrying out a condensation polymerization of multivalent carboxylic acid and/or an acid anhydride and multivalent alcohol as indispensable ingredients.

As for the above-mentioned multivalent carboxylic acid and/or acid anhydride, it is not especially limited, and for example, phthalic acid, phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic acid, hexahydro phthalic anhydride, methyltetrahydrophthalic acid, methyltetrahydro phthalic anhydride, anhydrous HAIMIKKU acid, trimellitic acid, trimellitic anhydride, pyromellitic acid, pyromellitic anhydride, isophthalic acid, terephthalic acid, maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, itaconic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, succinic acid, succinic anhydride, dodecenylsuccinic acid, dodecenylsuccinic anhydride etc. can be mentioned.

[0020]

As for the above-mentioned multivalent alcohol, it is not especially limited, and for example, ethylene glycol, diethylene glycol, polyethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, polypropylene glycol, neopentyl glycol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2,3-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-cyclohexanediol, 2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl-2,2-dimethyl-3-hydroxypropionate, 2, 2,4-trimethyl-1,3-pentanediol, poly tetramethylene ether glycol, polycaprolactone polyol, glycerin, sorbitol, ANNITORU, trimethylol ethane, trimethylolpropane, trimethylol butane, hexanetriol, pentaerythritol, dipentaerythritol etc. can be mentioned.

[0021]

Monochrome carboxylic acid, hydroxycarboxylic acid, and etc. may be included as other reaction components other than the above-mentioned multivalent carboxylic acid and/or acid anhydride, and multivalent alcohol. Moreover, drying oil, anti-drying oil, and those fatty acid may be included. In addition, for example, it is also possible to contain monochrome epoxide compounds, such as CARJULA E (made by Shell Chemical Co.), and lactones.

Above-mentioned lactones carry out opening ring addition to the polyesters of multivalent carboxylic acid and multivalent alcohol and can form a graft chain. For example, although beta-propiolactone, dimethylpropiolactone, butyrolactone, gamma-valerolactone, epsilon-caprolactone, gamma-caprolactone, gamma-CAPRIROLactone, CROTOLactone, delta-valerolactone, delta-caprolactone, and etc. are mentioned, epsilon-caprolactone is especially desirable.

About the above-mentioned multivalent carboxylic acid and/or acid anhydride, multivalent alcohol, and other lactones, respectively they may be used independently, and two or more sorts of them may be used together.

[0022]

It is desirable that the above-mentioned polyester resin is combined at the ratio of 50-80 weight % in the solid part of the coating composition. If it is less than 50 weight %, coating film formation nature is fallen and adhesion with inside coating film is bad. If it exceeds 80 weight %, poor hardening is caused and the hardness and the water resistance of obtained coating film become poor. 60-70 weight % is more preferably.

[0023]

As coating film formation resin, the coating composition of this invention may be used together with the above-mentioned polyester resin and may contain other base substance resin. For example, acrylic resin, alkyd resin, and epoxy resin are mentioned. The above-mentioned polyester resin may be used independently, and two or more sorts of them may be used together.

[0024]

The coating composition of this invention is used suitably for the sash part of cars as mentioned above, and it is suitable especially as sash black. Although sash black may usually be colored black and may be black with gloss, generally it is lusterless black.

Therefore, the coating composition of this invention usually contains pigment other than above-mentioned coating film formation resin.

[0025]

Although conventionally well-known pigment can be used as the above-mentioned pigment, for example, carbon black, iron oxide, the silica fine powder that is also a lusterless agent can be mentioned. Then, it is desirable that these pigments are 5-45 weight % in the solid part weight of the coating composition of this invention.

If it is less than 5 weight %, suitable black or coating color (gloss) cannot be obtained as sash black for cars. If it exceeds 45 weight %, smooth nature of the obtained coating film is poor and it tends to cause poor appearance, such as dry rough skin and etc. 6-35 weight % is more preferably.

[0026]

By request, coloring pigments, such as chromium oxide, phthalocyanine, quinacridone, and etc.; extenders, such as sulfuric acid barium, calcium carbonate, silicic acid magnesium and etc. and other pigments can be used together for the coating composition of this invention.

[0027]

For the coating composition of this invention, except the other pigments which are added by the above-mentioned coating film formation resin and request, a cross-linking resin particle, an organic bentonite, fatty acid poly AMAIDO, polyethylene wax and etc may be used as thickener.

An aromatic group hydrocarbon system, an aliphatic group hydrocarbon system, an ester system, an alcoholic system solvent and etc. may be used as an organic solvent. Acid catalyst, ultraviolet ray absorbent, HINDARDOAMINE optical stabilizer, oxidization prevention agent, surface adjustment agent, leveling agent, pigment dispersant, plasticizer, antifoamer, and etc. may be used as other additive agents.

[0028]

20-70 weight % is desirable for all the solid quantities at the time of paint of the coating composition of this invention. If it is less than 20 weight %, viscosity is too low, so there is a possibility that poor appearance, such as reversal, familiarity, and unevenness and etc., occurs. If it exceeds 70 weight %, viscosity is too high, so there is a possibility that coating film appearance may fall. 30-60 weight % is preferable.

[0029]

As the manufacture method of the coating composition of this invention, it is manufactured according to the paint form of the coating composition. For example, pigment, the coating film formation resin, the solvent, and by request combined thing, such as pigment dispersant are mixed, and pigment dispersed paste is obtained. Then, the well-known method for this contractor, mixing with a hardening agent, can be used.

[0030]

Moreover, this invention is the coating film formation method which applies an inside coating paint on coating film obtained by applying sealer to material and includes the process which applies the above-mentioned coating composition on this with wet on wet.

Although it is not limited especially as the above-mentioned material, for example, metal, plastic, foaming object, etc. are mentioned. Among these, metal, especially a casting thing are used advantageously, but the metal goods which cation electrodeposition is possible are used especially suitably.

[0031]

It is not limited especially as the above-mentioned metal goods, for example, metal simple substances, such as iron, copper, aluminum, tin, zinc, and etc. and alloy and casting thing which contain these metal simple substances are mentioned. The body and the parts of cars, tracks, motorcycles, and buses are mentioned.

In the above-mentioned metal goods, things which chemical processing was beforehand carried out by phosphate, chromium acid, and etc. is desirable especially.

The coating composition of this invention is used especially suitable for the sash part of automobile outside plates. When it is used for sash parts, the reversal in an edge part can be prevented effectively. Furthermore, it can be used for the locker part of the door lower part, the perpendicular part of a front, etc.

[0032]

In the above-mentioned material, it is desirable that electrodeposition coating film is formed for the purpose of corrosion resistance and rust prevention characteristic on the steel plate to which the above-mentioned chemical processing was performed.

As an electrodeposition which forms the above-mentioned electrodeposition coating film, although a cation type or an anionic type electrodeposition can be used, a cation type electrodeposition is desirable because it gives laminating coating film excellent in corrosion resistance.

[0033]

When material is the sash part of cars, sealer is usually applied on the above-mentioned electrodeposition coating film about the edge part of sash's inner side.

It is not limited especially as above-mentioned sealer, for example, vinyl chloride system and silicone system, which are usually used for the above-mentioned edge part, are mentioned.

As such sealer, for example, commercial items can be used. 555T (product made by AISHIN), SANDAIN 2020 (made by Asahi Corporation), etc. are mentioned, for example.

Above-mentioned sealer is usually heated for 5-15 minutes at 90-100 DEG C after an application, for example.

[0034]

Thus, if needed, an inside coating paint is applied on the material which chemical membrane, electrodeposition coating film, and sealer were formed subsequently.

If inside coating film is formed, the defect of base material, electrodeposition coating film, or sealer will be concealed. The surface smooth nature after painting sash black will be guaranteed and appearance will improve, and also it becomes easy to give coating film physical properties, such as shock resistance and chipping characteristic.

[0035]

Although it is not limited especially as the above inside coating film, additive agents, such as pigments, coating film formation resin, hardening agent, antifoam if needed, a surface adjustment agent, and etc., are usually included.

In this invention, as for resin composition of the above inside coating film, it is desirable to make it be the same as that of resin composition of sash black as usually carried out.

[0036]

As for pigments used for the above inside coating film, a thing which was mentioned above as pigments which can be used for the coating composition of this invention can be used. For example, one or two or more kinds of these coloring pigments and constitution pigments are used, and carbon black and 2 titanium oxide can be considered as a gray system inside coating film which is used as main pigments.

The manufacture method of the above electrodeposition, sealer, and inside coating film is not limited especially; for example, conventional and well-known method can be performed.

[0037]

It is not limited especially as a method of applying the above-mentioned sealer. It is not limited especially as a method of applying the above inside coating paint. For example, it can be performed by using the air electrostatic spray which is called commonly "REACTGUN"; electrostatic coating machine of rotary atomization type which is called commonly "micro micro ($\mu\mu$) bell", "micro (μ) bell", "meta-bell", and etc. Although there is no limit especially as a method of applying the coating composition of this invention, an air spray, a hand blowing spray, a REA gun paint machine, and etc. are usually used.

[0038]

The coating composition of this invention is applied on with wet on wet without making the above inside coating film harden, and heating hardening of these two layers is carried out at once.

The above-mentioned heating hardening can be performed on general printing conditions. For example, it can be carried out at 120-160 DEGC, and thereby hardening coating film of high cross-linking density is obtained. If it is less than 120 DEGC, hardening is not enough. If it exceeds 160 DEGC, there is a possibility that coating film may become weak and firm. Preferably, it is 130-150 DEGC. Although hardening time changes with hardening temperature, it is suitable at 130-150 DEGC for 15- 30-minute.

To the above inside coating film, before applying the coating composition of this above-mentioned invention, the preheating process which dries coating film beforehand can also be performed by leaving it at room temperature for fixed time or heating it at less than 60-100 DEGC for 2-10 minutes.

[0039]

Thus, although the obtained dryness film thickness of the above-mentioned each coating film changes with uses, they are 100micrometer-5mm of sealer, 10-60 micrometers of inside coating film, and 10-50 micrometers of coating film which consist of a coating composition of this invention, respectively.

When these maximums are exceeded, bright projection characteristic may fall, or faults, such as unevenness and flap, may happen at the time of paint. If it is less than a minimum, unevenness of a foundation cannot be concealed and a film will be cut off.

[0040]

In the coating composition of this invention, because the melamine resin which has a high number average molecular weight which is 1500-5000 as mentioned above has the specific amount content, in the case of applying wet on wet on the inside coating film which is formed and not hardened on base material, in the edge of sash which is composed by laminating sealer on the bottom of the above coating film, reversal is not caused at boundary aspect between coating film which consists of a coating composition of this invention and inside coating film, and other poor appearance, such as rough skin, is not produced.

Although it is not certain as a reason which such an advantageous effect is acquired, it is considered as follows.

[0041]

That is, conventionally, it is considered that the above-mentioned reversal is caused because the plasticizer contained in sealer come to bleed. Moreover, the above-mentioned Provisional-Publication-Heisei. 5-No. 7827 official report indicated that it caused when adjustment with the surface tension of an inside coating paint and the surface tension of sash black is unsuitable.

Then, although the technology in which the above-mentioned surface tension could be adjusted by an additive agent and etc. are considered, the problem of the above-mentioned reversal was not solved only by the adjustment of surface tension by the additive agent etc. or high viscosity conversion of paint.

On the other hand, in the coating composition of this invention, adjustment of the viscosity of a paint and surface tension is appropriately performed by adding the melamine resin of the above-mentioned amount of high polymers. Of course, under existing of a surface tension adjustment agent, and even under un-existing, while the above-mentioned reversal is improved, it is presumed that other poor appearance, such as rough skin, is not caused

[0042]

Therefore, the coating composition of this invention is used for the sash part of an automobile outside plate suitably, and in the case of used for a sash part, the excellent appearance can be presented in the edge part of the inside of sash which sealer is applied on the bottom of the inside coating film. Since the coating film formation method and base material of this invention are based on the above-mentioned coating composition, similarly, they are used suitably for the sash part of cars.

[0043]

[Execution example]

Hereafter, although this invention is explained in detail with concrete execution examples, this invention is not limited by the following execution examples.

A part and % mean weight part and weight %, respectively.

Synthetic example Composition of polyester resin

Isophthalic acid 415 part, adipic acid 90 part, trimethylolpropane 100 part, neobenzylglycol 200 part, 2, 2- dimethyl -3- hydroxypropyl -2, 2- dimethyl -3- hydroxypropionate 195 part and dibuthyl tin oxide 2 part was prepared and heated in a reaction tub equipped with a thermometer, a churning machine, a cooling pipe, a nitrogen introduction pipe, a water separator, and a rectifying tower, and they were heated to 210 DEGC.

However, during 160 DEGC to 210 DEGC, they were heated at fixed programming rate over 3 hours. Condensation water generated was removed out of the system.

After reaching the temperature at 210 DEGC and keeping it at the temperature for one hour, xylene 30 parts was gradually added as a flowing-back solvent in the reaction tub, and it was changed to condensation under solvent existence, and the reaction was continued.

It was cooled to 150 DEGC at when the resin acid value reached 8.5 mgKOH/g (a solid part), and after adding epsilon- caprolactone 200 part and keeping it warm at 150 DEGC for 2 hours, it was cooled to 100 DEGC.

Furthermore, xylene 430 part was added and the varnish of 70% of non-volatilized parts containing the polyester resin of the number average molecular weight 2700, acid value 7 mgKOH/g (a solid part), and hydroxyl group value 93 mgKOH/g (a solid part) was obtained.

[0044]

Execution Example 1-7, and Comparison Example 1

After adding 70 part of xylene, 135 part of the Sakai Chemical Industry Co., Ltd. product, sulfuric acid barium BF-20, and 50 part of the Mitsubishi Chemical, Inc. product, carbon black MA-100 to 480 part of the polyester resin obtained in the above-mentioned synthetic example and carrying out a preliminary mixture, glass bead medium was added inside of the paint conditioner, and a mixture dispersion was carried out to it at room temperature for one hour, and pigment distribution paste with the particle size of 5 μ m or less and un-volatilizing 71% was obtained.

By adding 0.1 part of the Mitsui Chemical, Inc. product, RESIMIX RL-4 and 5 part of the Misawa chemistry product, grinding agent MIZUKASHIRU NP8 to 100 part of the above-mentioned pigment distribution paste along with melamine resin shown in Table 1, the sash black composite was obtained

As for the melamine resin, the Nippon Paint Co., Ltd. product, MF-008 (the number average molecular weight 2100, un-volatilizing 60%, and degree of average condensation (Pn) 5.4;n-buthyl-ized melamine), the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. product, super BEKKAMIN 13-548 (the number average molecular weight 3100, non-volatilizing 55 %;iso- buthyl-ized melamine), or Mitsui Cytec product, C-254 (the number average molecular weight 850, non-volatilizing 80 %; methyl / buthyl mixture alkyl ether-ized melamine) were used.

Although each quantity of the melamine resin shown in Table 1 is the quantity (weight %) to a the resin solid part of a coating composition and the main melamine resin of Table 1 is contained in the above-mentioned resin solid part, the addition melamine resin of Table 1 is not contained in a the above-mentioned resin solid part, but is expressed as a quantity added to the above-mentioned resin solid part.

[0045]

The cation electrodeposition (power top U-50 by Nippon Paint Co., Ltd.) was painted to phosphoric acid processed steel sheet metal of 0.8 mm thickness so that it might be set to about 25 μ m by dryness film thickness, and it was printed on it for 30 minutes at 170DEGC.

Subsequently, the AISIN product, 555T was painted as sealer so that it might be set to about 1mm by dryness film thickness, and it was heated with a path for 95 DEGC and 10 minutes.

After that, the Nippon Paint Co., Ltd., product, OP-30 which was diluted with thinner (weight ratio: toluene / EXXON Co., Ltd., product, S-150/ acetic acid buthyl = 40/40/20) was painted with an air spray gun so that it might be set to about 40 μ m by dryness film thickness, furthermore, the above-mentioned sash black composite which was diluted with thinner (weight ratio: ethyl acetate / EXXON Co., Ltd., product, S-150 = 70/30) was painted with an air spray gun so that it might be set to about 25 μ m by dryness film thickness. After setting it for 7- 10 minutes, it was printed at 140 DEGC for 30 minutes, and the coating film was obtained.

[0046]

(Evaluation)

The obtained coating films were evaluated by visual inspections based on the following standard, and the result was shown in Table 1.

1. Reversal between the inside coating film and the sash Black

O : reversal was not caused at all.

O Δ : reversal was hardly seen.

X: Reversal was caused notably.

[0047]

2. Rough Surface

O : Rough surface was not generated at all and was very flat and smooth.

O Δ : Rough surface was hardly generated.

Δ X: Rough surface was generated a little.

X: Rough surface was remarkable.

[0048]

[Table 1]

| | | Execution Example | | | | | | | Comparison Example |
|--|-----------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|--------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 |
| Main melamine resin (C-254) [Weight %] | | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Additional melamine resin [weight %] | MF-008 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | - | - |
| | Super BEKKAMIN 13-548 | - | - | - | - | - | - | 3 | - |
| | C-254 | - | - | - | - | - | - | - | 3 |
| Solid quantity ratio of polyester resin / melamine resin | | 69.3/30.7 | 68.6/31.4 | 68.0/32.0 | 67.3/32.7 | 66.7/33.3 | 63.6/36.4 | 68.0/32.0 | 68.0/32.0 |
| Evaluation | Reversal | O Δ | O | O | O | O | O | O | X |
| | Rough Surface | O | O | O | O | O Δ | Δ | O | O |

[0049]

Form Table 1, it was clear that neither the reversal nor the rough surface were not generated at all or hardly generated in execution example 1-7 using the sash black composite which contains 1-10 weight % of MF-008 or super BEKKAMIN 13-548 as melamine resin in the resin solid part, but the reversal was caused notably in the comparison example 1 using C-254 as melamine resin.

[0050]

[Effect of the Invention]

Since the coating composition consists of above-mentioned composition of this invention, when it is painted on an un-hardened inside coating film, since the reversal is not caused at the boundary of a coating film which is consisted of the coating composition of this invention and the inside coating film and other poor appearances like rough surface also is not caused even on the part where the sealer is laminated under the above-mentioned inside coating film, the outstanding result appearance can be presented.

Therefore, the coating composition, the coating film formation method, and the base material of this invention can be suitably used for the sash part of the outside body plate of a automobile, and in this case faults, such as the above-mentioned reversal, are not generated even at the edge part of the sash.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-249709

(P2002-249709A)

(43) 公開日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|-------------------------------------|---------------------------|----------------|---|
| C 0 9 D 167/00 | | C 0 9 D 167/00 | 4 D 0 7 5 |
| B 0 5 D 1/36 | | B 0 5 D 1/36 | B 4 J 0 3 8 |
| 7/14 | | 7/14 | L |
| 7/24 | 3 0 2 | 7/24 | 3 0 2 S |
| | | | 3 0 2 V |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く | | | |
| (21) 出願番号 | 特願2001-48539(P2001-48539) | (71) 出願人 | 000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号 |
| (22) 出願日 | 平成13年2月23日 (2001.2.23) | (72) 発明者 | 川村 和之 愛知県高浜市新田町3丁目1番5号 日本 ペイント株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 100086586 弁理士 安富 康男 (外2名) |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂及びメラミン樹脂を含む塗料組成物及び塗膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 サッシェ部に中塗り塗膜及びサッシェブラックからなる塗膜をウェット・オン・ウェットで積層する場合において、サッシェのエッジ部のシーラー上においても両塗膜の境面で反転を起さず、かつ、肌荒れ等の他の外観不良をも生じない塗料組成物及び塗膜形成方法を提供する。

【解決手段】 ポリエステル樹脂及びメラミン樹脂を含む塗料組成物であって、上記メラミン樹脂は、数平均分子量が1500～5000であり、かつ、上記塗料組成物の樹脂固形分に対して1～10重量%であることを特徴とする塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル樹脂及びメラミン樹脂を含む塗料組成物であって、前記メラミン樹脂として、数平均分子量が1500～5000であるものを、前記塗料組成物の樹脂固形分に対して1～10重量%含有することを特徴とする塗料組成物。

【請求項2】 メラミン樹脂は、数平均分子量が1800～3500である請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 メラミン樹脂は、塗料組成物の樹脂固形分に対して2～4重量%である請求項1又は2記載の塗料組成物。

【請求項4】 更に、数平均分子量が1500未満のメラミン樹脂を含むものであって、ポリエステル樹脂と合計のメラミン樹脂との配合比は、固形分の重量基準で、80/20～50/50である請求項1、2又は3記載の塗料組成物。

【請求項5】 自動車のサッシュ部に塗布されるものである請求項1、2、3又は4記載の塗料組成物。

【請求項6】 基材にシーラーを塗布して得られる塗膜の上に中塗り塗料を塗布し、この上にウエット・オン・ウエットで請求項1、2、3、4又は5記載の塗料組成物を塗布する工程を含む塗膜形成方法。

【請求項7】 請求項6記載の塗膜形成方法により得られる塗膜を有する基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステル樹脂及びメラミン樹脂を含む塗料組成物に関し、詳しくは、ポリエステル樹脂及びメラミン樹脂を含み、自動車のサッシュ部に塗布することに好適な塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】サッシュ部（ドアの窓ガラスの枠）を含めた自動車の車体外板は、通常、全体に電着塗膜を形成した上に中塗り塗料を塗装し、その塗膜を硬化させることなくウエット・オン・ウエット方式でサッシュ部のみに黒色塗料（サッシュブラック）を塗装した後、得られる塗膜を加熱硬化させてから、外板のサッシュ部以外に上塗り塗料を塗装し、加熱硬化させている。サッシュ部のうち、外板の端が内側に折り込まれているエッジ部は、通常、中塗り塗料の塗布前に、一般的に塩化ビニル樹脂又はシリコンからなるシーラーを塗布し焼き付ける。

【0003】サッシュ部を他の部位と同等に仕上げて自動車塗装の全体的な仕上がり水準を向上させることを目的として、特開昭62-149765号公報には、アクリル樹脂45～30重量%、メラミン樹脂5～20重量%、顔料0.5～5重量%及び溶剤49.5～45重量%を含むことを特徴とするポリエステル樹脂を主成分とする塗膜の上にウエット・オン・ウエットで塗装するのに適したアクリル/メラミン樹脂塗料が開示されてい

る。

【0004】また、塗膜の反転を防ぐためにはかつて必要とされていた中塗り塗料及びサッシュ用上塗り塗料の表面張力の調整をほぼ不要のものにするとともに、サッシュ部以外に上塗り塗料のダストを残存させず、シーリング剤等の充填箇所においても仕上がり外観を低下させないような塗装方法の開発を目的として、特開平5-7827号公報には、未硬化の中塗り塗膜面に着色上塗り塗料を塗装し、次いで加熱して該両塗膜を硬化せしめる塗装方法において、該着色上塗り塗料にシリカ系微粉末を添加してチクソトロピック性を付与せしめておくことを特徴とする塗装方法が開示されている。

【0005】しかしながら、サッシュのエッジ部においては、シーラーからブリード（移行）してくる可塑剤の影響により、中塗り塗料とサッシュブラックとがウエット・オン・ウエットで塗り重ねられた状態にある両塗膜の境界面において反転が起こり、仕上がり外観が低下するという問題があった。

【0006】

【解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題に鑑み、サッシュ部に中塗り塗膜及びサッシュブラックからなる塗膜をウエット・オン・ウエットで積層する場合において、サッシュのエッジ部においても両塗膜の境界面で反転を起さず、かつ、一般面における肌荒れ等の他の外観不良をも生じない塗料組成物及び塗膜形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、通常のポリエステル樹脂及びメラミン樹脂を含む塗料組成物は、添加剤等による表面張力の調整や粘性増加のみでは依然として反転防止に不充分であり、肌荒れ等の他の不具合を生じるが、数平均分子量が1500～5000である高分子量のメラミン樹脂を特定量添加することにより、上述の反転のみならず肌不良等の他の外観上の問題をも起さず、サッシュ部の塗装に好適に用いられることを見出し、本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明は、ポリエステル樹脂及びメラミン樹脂を含む塗料組成物であって、上記メラミン樹脂として、数平均分子量が1500～5000であるものを、上記塗料組成物の樹脂固形分に対して1～10重量%含有することを特徴とする塗料組成物である。上記メラミン樹脂は、数平均分子量が1800～3500であることが好ましく、また、上記塗料組成物の樹脂固形分に対して2～4重量%であることが好ましい。上記塗料組成物は、更に、数平均分子量が1500未満のメラミン樹脂を含むものであって、上記ポリエステル樹脂と合計の上記メラミン樹脂との配合比は、固形分の重量基準で、好ましくは80/20～50/50である。上記塗料組成物は、自動車のサッシュ部に塗布されるものであることが好ましい。本発明は、また、基材にシーラー

を塗布して得られる塗膜の上に中塗り塗料を塗布し、この上にウェット・オン・ウェットで上記塗料組成物を塗布する工程を含む塗膜形成方法である。本発明は、更に、上記塗膜形成方法により得られる塗膜を有する基材である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の塗料組成物は、塗膜形成性樹脂として、ポリエステル樹脂の他にメラミン樹脂を含むものである。上記メラミン樹脂は、数平均分子量が1500～5000である。1500未満であると、特にサッシュのエッジ部においてサッシュブラックにより得られる塗膜と中塗り塗膜との境界面で反転を起こし、5000を超えると、塗膜が硬く脆くなる等、塗膜物性に劣る。好ましくは、1800～3500である。本明細書において、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の値である。

【0010】本発明において用いるメラミン樹脂としては、上記範囲内の数平均分子量を有するものであれば使用することができるが、反転防止性の点から、トリアジン核が好ましくは3～10個、より好ましくは5～8個縮合した構造を有するものが好適に用いられる。このように比較的高い縮合度であると、上述の範囲内である比較的高い数平均分子量を有する傾向にあり、反応開始速度が速いので加熱時のフロー度合いが小さくなり、塗膜間の反転が起こりにくくなるとともに、硬化により得られる塗膜の架橋密度が比較的高く、塗膜性能的に優れるものと考えられる。

【0011】上記メラミン樹脂は、更に、*n*-ブチル又は*i*-ブチルの各アルキル基により置換されているものがより好ましい。これにより、ぬれ性が向上し、反転防止が効果的に実現される。

【0012】このようなメラミン樹脂としては、MF-008（日本ペイント社製）が適しているが、他の市販品も用いることができ、例えば、スーパーベッカミン13-548（大日本インキ化学工業社製）等が挙げられる。上記メラミン樹脂は、本発明の塗料組成物の樹脂固形分に対して1～10重量%である。1重量%未満であると、反転防止が効果的に行われず、10重量%を超えると、塗膜の肌荒れ等の外観不良を起すほか、形成される塗膜が硬く脆くなり、中塗り塗膜との密着性に劣る。好ましくは、2～4重量%である。

【0013】本発明の塗料組成物は、通常、硬化剤として、上述の特定範囲内の数平均分子量を有するメラミン樹脂と併用して、上記特定範囲内にない数平均分子量を有するメラミン樹脂を用いるものであり、本発明は、硬化主剤となる後者のメラミン樹脂以外に上述の高分子量のメラミン樹脂を比較的小量含有することにより、自動車体のサッシュのエッジ部においても中塗り塗膜とサッシュブラック膜との境界面における反転を改良することができる。本発明の塗料組成物は、更に、必要に応じ、アミノ樹脂以外の通常塗料に用いられる硬化剤を使用す

ることもでき、例えば、尿素樹脂等の他のアミノ樹脂、ブロックポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

【0014】本発明の塗料組成物に含まれる合計のメラミン樹脂は、ポリエステル樹脂と上記合計のメラミン樹脂との配合比が、固形分の重量基準で、80/20～50/50になるように配合することが好ましい。メラミン樹脂が上記範囲より少なすぎると、硬化性が不充分となり、得られる塗膜の硬度及び耐水性が不良となる。メラミン樹脂がこの範囲より多すぎると、形成される塗膜が硬く脆くなり、付着性が低下する。より好ましくは、70/30～60/40である。

【0015】上記メラミン樹脂その他のアミノ樹脂は、通常、酸触媒を併用することができる。上記酸触媒としては特に限定されず、例えば、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸等を挙げることができる。

【0016】本発明の塗料組成物は、塗膜形成性樹脂として、更にポリエステル樹脂を含むものである。上記ポリエステル樹脂は、下地の隠蔽並びに表面平滑性等を付与する基本樹脂成分である。上記ポリエステル樹脂としては特に限定されず、例えば、通常、塗料に塗膜形成性樹脂として使用されているものを使用することができる。

【0017】上記ポリエステル樹脂は、数平均分子量が1000～4000であることが好ましい。1000未満であると、耐水性等の塗膜性能が低下するほか、混じり等の起こるおそれがある。4000を超えると、得られる塗膜の外観（肌）が低下すると同時に、塗着時の粘度が高くなりすぎる場合がある。好ましくは、1500～3200である。

【0018】上記ポリエステル樹脂は、酸価が4～15 mg KOH/gであることが好ましい。4 mg KOH/g未満であると、硬化性が不良となり、15 mg KOH/gを超えると、耐水性が低下する。好ましくは、6～10 mg KOH/gである。上記ポリエステル樹脂は、水酸基価が50～150であることが好ましい。50未満であると、硬化性が不良となり、150を超えると、塗膜が硬くなりすぎ、付着性、耐チップング性が低下する。好ましくは、80～120である。

【0019】上記ポリエステル樹脂は、必須成分として多価カルボン酸及び／又は酸無水物と多価アルコールとを重縮合することによって製造することができる。上記多価カルボン酸及び／又は酸無水物としては特に限定されず、例えば、フタル酸、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水ハイミック酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、イソフタル酸、テ

レフタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、無水コハク酸、ドデセニルコハク酸、ドデセニル無水コハク酸等が挙げられる。

【0020】上記多価アルコールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリカプロラクトンポリオール、グリセリン、ソルビトール、アンニトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0021】上記多価カルボン酸及び／又は酸無水物並びに多価アルコール以外の他の反応成分として、モノカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸等を含んでもよい。また、乾性油、反乾性油及びそれらの脂肪酸を含有していてもよい。その他には、例えば、カージュラE（シエル化学社製）等のモノエポキシイド化合物、ラクトン類を含有することも可能である。上記ラクトン類は、多価カルボン酸及び多価アルコールのポリエステル類へ開環付加してグラフト鎖を形成し得るものであり、例えば、β-プロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトン、ブチルラクトン、γ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン、γ-カプロラクトン、γ-カプリラクトン、クロラクトン、δ-バレロラクトン、δ-カプロラクトン等が挙げられるが、なかでもε-カプロラクトンが好ましい。上記多価カルボン酸及び／又は酸無水物、多価アルコール、その他のラクトン類等については、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0022】上記ポリエステル樹脂は、塗料組成物の固形分中に、50～80重量%の比率で配合することが好ましい。50重量%未満であると、塗膜形成性が低下し、また、中塗り塗膜との付着性が悪く、80重量%を超えると、硬化不良を起こし、得られる塗膜の硬度及び耐水性が不良となる。より好ましくは、60～70重量%である。

【0023】本発明の塗料組成物は、塗膜形成性樹脂として、上記ポリエステル樹脂と併用して他の基体樹脂を含むものであってもよく、例えば、アクリル樹脂、アルキド樹脂及びエポキシ樹脂が挙げられる。上記ポリエス

テル樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】本発明の塗料組成物は、上述のように自動車のサッシュ部に好適に用いられ、特にサッシュブラックとして好適である。サッシュブラックは、通常、黒色に着色され、艶有りの黒色である場合もあるが、一般的には艶消しの黒色である。従って、本発明の塗料組成物は、上述の塗膜形成性樹脂の他に、通常、顔料を含むものである。

【0025】上記顔料としては従来公知の顔料を用いることができるが、例えば、カーボンブラック、酸化鉄、艶消剤でもあるシリカ微粉末等を挙げることができ、これらの顔料は、本発明の塗料組成物の固形分重量中の5～45重量%であることが好ましい。5重量%未満であると、自動車用サッシュブラックとして適当な黒色又は塗色（つや）が得られず、45重量%を超えると、得られる塗膜の平滑性に欠け、肌荒れ等の外観不良を起す傾向にある。より好ましくは、6～35重量%である。

【0026】本発明の塗料組成物は、所望により、酸化クロム、フタロシアニン、キナクリドン等の着色顔料；硫酸バリウム、タルク、焼成カオリン、炭酸カルシウム、珪酸マグネシウム等の体質顔料等のその他の顔料を併用することができる。

【0027】本発明の塗料組成物は、上記塗膜形成性樹脂及び所望により添加されるその他の顔料のほか、増粘剤として架橋樹脂粒子、有機ベントナイト、脂肪酸ポリアמיד、ポリエチレンワックス等；有機溶媒として芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系、エステル系、アルコール系溶媒等；その他の添加剤として酸触媒、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤、酸化防止剤、表面調整剤、レベリング剤、顔料分散剤、可塑剤、消泡剤等を使用してもよい。

【0028】本発明の塗料組成物の塗装時の全固形分量は、20～70重量%であることが好ましい。20重量%未満であると、粘性が低すぎて反転、なじみ、ムラ等の外観不良が発生し、70重量%を超えると、粘性が高すぎて塗膜外観が低下するおそれがある。好ましくは、30～60重量%である。

【0029】本発明の塗料組成物の製造方法としては、塗料組成物の塗料形態に従って製造することができ、例えば、顔料、塗膜形成性樹脂、溶剤、及び、所望により顔料分散剤等の配合物を混合して顔料分散ペーストを得た後、硬化剤と混合する等の当業者に周知の方法を使用することができる。

【0030】本発明は、また、基材にシーラーを塗布して得られる塗膜の上に中塗り塗料を塗布し、この上にウエット・オン・ウエットで上記塗料組成物を塗布する工程を含む塗膜形成方法である。上記基材としては特に限定されず、例えば、金属、プラスチック、発泡体等が挙げられ、これらのうち、金属、特に鋳造物が有利に用い

られるが、カチオン電着塗装可能な金属製品が特に好適に使用される。

【0031】上記金属製品としては特に限定されず、例えば、鉄、銅、アルミニウム、スズ、亜鉛等の金属単体、並びに、これらの金属単体を含む合金及び鋳造物が挙げられ、具体的には、乗用車、トラック、オートバイ、バス等の自動車の車体及び部品が挙げられる。上記金属製品は、リン酸塩、クロム酸塩等で予め化成処理されたものが特に好ましい。本発明の塗料組成物は、特に、自動車外板のサッシュ部に好適に用いられる。サッシュ部に使用した場合には、エッジ部における反転を効果的に防止することができる。更に、ドア下部のロッカー部、フロントの垂直部等にも用いることができる。

【0032】上記基材には、上記化成処理を施された鋼板上に、防食性、防錆性の付与を目的として、電着塗膜が形成されていることが好ましい。上記電着塗膜を形成する電着塗料としては、カチオン型又はアニオン型の電着塗料を使用することができるが、カチオン型電着塗料が防食性に優れた積層塗膜を与えるため好ましい。

【0033】基材が自動車のサッシュ部である場合には、通常、サッシュ内側のエッジ部について、上記電着塗膜の上にシーラーを塗布する。上記シーラーとしては特に限定されず、例えば、上記エッジ部に通常用いられる塩化ビニル系やシリコン系のものが挙げられる。このようなシーラーとしては、例えば、市販品を用いることができ、例えば、555T（アイシン社製）、サンダイン2020（アサヒコーポレーション社製）等が挙げられる。上記シーラーは、通常、塗布後に例えば90～100℃で5～15分間加熱する。

【0034】このように必要に応じ化成皮膜、電着塗膜やシーラーを形成された基材には、次いで中塗り塗料を塗布する。中塗り塗膜が形成されていると、基材、電着塗膜やシーラーの欠陥が隠蔽され、サッシュブラックを塗装した後の表面平滑性が確保されて外観が向上するほか、耐衝撃性、耐チッピング性等の塗膜物性を付与することが容易になる。

【0035】上記中塗り塗料としては特に限定されないが、通常、顔料、塗膜形成樹脂及び硬化剤、並びに、必要に応じて消泡剤、塗面調整剤等の添加剤を含むものである。本発明においては、通常行われているように、上記中塗り塗料の樹脂組成はサッシュブラックの樹脂組成と同様にすることが好ましい。

【0036】上記中塗り塗料に用いられる顔料としては、本発明の塗料組成物に用い得る顔料として上述したものをを用いることができ、例えば、これらの着色顔料並びに体質顔料から1種又は2種以上を用い、カーボンブラックと二酸化チタンとを主要顔料としたグレー系中塗り塗料とすることができる。上記電着塗料、上記シーラー及び上記中塗り塗料の調製方法は、特に限定されず、例えば、従来公知の方法により行うことができる。

【0037】上記シーラーを塗布する方法としては特に限定されない。上記中塗り塗料を塗布する方法としては特に限定されず、例えば、通称「リアクトガン」と言われるエアー静電スプレー；通称「マイクロ・マイクロ（ $\mu\mu$ ）ペル」、「マイクロ（ μ ）ペル」、「メタペル」等と言われる回転霧化式の静電塗装機等を用いることにより行うことができる。本発明の塗料組成物を塗布する方法としても特に限定されないが、通常、エアースプレーや手吹きスプレー、REAガン塗装機等が用いられる。

【0038】本発明の塗料組成物は、上述の中塗り塗膜を硬化させずにウエット・オン・ウエットで上に塗布し、これらの2層を一度に加熱硬化させる。上記加熱硬化は、一般的な焼付条件で行うことができ、例えば、120～160℃にて行うことができ、これにより高い架橋密度の硬化塗膜が得られる。120℃未満であると、硬化が充分ではなく、160℃を超えると、塗膜が固く脆くなるおそれがある。好ましくは、130～150℃である。硬化時間は硬化温度により変化するが、130～150℃で15～30分間が適当である。上記中塗り塗膜に対しては、上記本発明の塗料組成物を塗布する前に、一定時間室温で放置、又は、例えば60～100℃未満にて2～10分間加熱することによって塗膜を予め乾燥させるプレヒート工程を施すこともできる。

【0039】このようにして得られる上記各塗膜の乾燥膜厚は、用途により変化するが、それぞれ、シーラー100 μm ～5mm、中塗り塗膜10～60 μm 、及び、本発明の塗料組成物からなる塗膜10～50 μm である。これらの上限を超えると、鮮映性が低下したり、塗装時にムラ、タレ等の不具合が起こることがあり、下限を下回ると、下地の凹凸が隠蔽できず、膜切れが発生したりする。

【0040】本発明の塗料組成物は、上述のように1500～5000という高い数平均分子量を有するメラミン樹脂を特定量含有することから、基材上に形成された未硬化の中塗り塗膜の上にウエット・オン・ウエットで塗布する場合において、上記中塗り塗膜の下にシーラーを積層してなるサッシュのエッジ部においても、本発明の塗料組成物からなる塗膜と中塗り塗膜との境界面で反転を起さず、かつ、肌荒れ等の他の外観不良をも生じない。このような有利な効果が得られる理由としては定かではないが、次のように考えられる。

【0041】即ち、上記反転は、従来、シーラーに含まれる可塑剤がブリードしてくることに起因して生じると考えられ、また、中塗り塗料の表面張力とサッシュブラックの表面張力との調整が不適切である場合に起こるようにより上述の特開平5-7827号公報等に記載されていた。そこで、添加剤等により上記表面張力を調整しようとする技術が考えられるが、添加剤等による表面張力の調整や塗料の高粘度化のみでは、上記反転の問題は解消

されなかった。一方、本発明の塗料組成物においては、上記高分子量のメラミン樹脂を添加することにより、塗料の粘性と表面張力の調整が適切に行われ、表面張力調整剤の存在下は勿論、その不存在下においても上記反転が改良されるとともに、肌荒れ等の他の外観不良をも生じないものと推定される。

【0042】従って、本発明の塗料組成物は、自動車外板のサッシュ部に好適に用いられ、サッシュ部に用いる場合には、中塗り塗膜の下にシーラーが塗布されているサッシュ内側のエッジ部においても優れた外観を呈することができる。本発明の塗膜形成方法及び基材は、上記塗料組成物によるものであるため、同様に自動車のサッシュ部に好適に用いられる。

【0043】

【実施例】以下、具体的な実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。部及び%は、それぞれ重量部及び重量%を意味する。

合成例 ポリエステル樹脂の合成

温度計、攪拌機、冷却管、窒素導入管、水分離機及び精留塔を備えた反応槽にイソフタル酸415部、アジピン酸90部、トリメチロールプロパン100部、ネオペンチルグリコール200部、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート195部、ジブチル錫オキサイド2部を仕込み加熱し、210℃まで昇温せしめた。ただし、160℃から210℃までは、3時間かけて一定昇温速度で昇温せしめた。生成する縮合水は系外へ留去した。210℃に達したところで保温し、保温1時間後、反応槽内に還流溶剤としてキシレン30部を徐々に添加し、溶剤存在下での縮合に切り替え反応を続けた。樹脂酸価が8.5mg KOH/g (固形分)に達したところで150℃まで冷却し、ε-カプロラクトン200部を加え150℃で2時間保温した後、100℃まで冷却した。更にキシレン430部を加え、数平均分子量2700、酸価7mg KOH/g (固形分)、水酸基価93mg KOH/g (固形分)のポリエステル樹脂を含む不揮発分70%のワニスを得た。

【0044】実施例1～7、比較例1

上記合成例で得たポリエステル樹脂480部に、キシレン70部、堺化学工業社製硫酸バリウムBF-20を135部、三菱化学社製カーボンブラックMA-100を50部加え予備混合を行った後、ペイントコンディショナー中でガラスビーズ媒体を加え、室温で1時間混合分散し、粒度5μm以下、不揮発分71%の顔料分散ペー

ストを得た。上記顔料分散ペースト100部に、表1に示すようにメラミン樹脂を配合するとともに、三井化学社製レジミックスRL-4を0.1部、三沢化学社製艶消し剤ミズカシルNP8を5部配合し、サッシュブラック組成物を得た。メラミン樹脂としては、日本ペイント社製MF-008 (数平均分子量2100、不揮発分60%、平均縮合度(P_n)5.4; n-ブチル化メラミン)、大日本インキ化学工業社製スーパーベッカミン13-548 (数平均分子量3100、不揮発分55%; iso-ブチル化メラミン)又は三井サイテック社製C-254 (数平均分子量850、不揮発分80%; メチル/ブチル混合アルキルエーテル化メラミン)を用いた。表1に示すメラミン樹脂の量は、何れも塗料組成物の樹脂固形分に対する量(重量%)であり、表1の主メラミン樹脂は上記樹脂固形分に含まれるが、表1の添加メラミン樹脂は上記樹脂固形分に含まれず、上記樹脂固形分に追加する量として表す。

【0045】厚さ0.8mmのリン酸処理鋼板に、カチオン電着塗料(日本ペイント社製パワートップU-50)を乾燥膜厚で約25μmになるように塗装し、170℃で30分間焼き付けた。次いで、シーラーとしてアイシン社製555Tを乾燥膜厚で約1mmになるように塗装し、95℃、10分間バスで加熱した。その後、中塗り塗料として日本ペイント社製OP-30をシンナー(重量比でトルエン/エクソン社製S-150/酢酸ブチル=40/40/20)で希釈したものを乾燥膜厚で約40μmになるようにエアスプレーガンにて塗装し、更に上記のサッシュブラック組成物をシンナー(重量比で酢酸エチル/エクソン社製S-150=70/30)で希釈し、エアスプレーガンにて乾燥膜厚が約25μmに塗装した。7～10分セッティングした後140℃で30分焼き付け、塗膜を得た。

【0046】(評価)得られた塗膜について、目視により下記基準に従って評価し、結果を表1に示した。

1. 中塗り塗膜とサッシュブラックとの間の反転

- : 反転を全く起きなかった。
- △ : 反転がほとんど見られない。
- × : 反転を顕著に起こした。

【0047】2. 肌荒れ

- : 肌荒れが全く生じず、非常に平滑である。
- △ : 肌荒れが殆ど生じなかった。
- △ : 肌荒れがやや生じた。
- × : 肌荒れが顕著である。

【0048】

【表1】

| | | 実施例 | | | | | | | 比較例 |
|----------------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 |
| 主メラミン樹脂 (C-254) (重量%) | | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 添加メラミン 樹脂 (重量%) | MF-008 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | — | — |
| | スーパーベッカミン 13-548 | — | — | — | — | — | — | 3 | — |
| | C-254 | — | — | — | — | — | — | — | 3 |
| ポリエステル樹脂/メラミン樹脂 の固形分重量比 | | 69.3/30.7 | 68.6/31.4 | 68.0/32.0 | 67.3/32.7 | 66.7/33.3 | 63.6/36.4 | 68.0/32.0 | 68.0/32.0 |
| 評価 | 反転 肌荒れ | ○△ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |

【0049】表1から、樹脂固形分に対しメラミン樹脂としてMF-008又はスーパーベッカミン13-548を1～10重量%含むサッシュブラック組成物を用いた実施例1～7においては、反転、肌荒れともに全く生じないか殆ど生じないが、メラミン樹脂としてC-254を用いた比較例1においては、反転を顕著に起すことが判った。

【0050】

【発明の効果】本発明の塗料組成物は、上述の構成よりなることから、未硬化の中塗り塗膜の上にウエット・オ

ン・ウエットで塗布する場合において、上記中塗り塗膜の下にシーラーを積層してなる部分においても、本発明の塗料組成物からなる塗膜と中塗り塗膜との境界で反転を起さず、かつ、肌荒れ等の他の外観不良をも生じないので、優れた仕上がり外観を呈することができる。従って、本発明の塗料組成物、塗膜形成方法及び基材は、自動車外板のサッシュ部に好適に用いることができ、この場合にはサッシュのエッジ部においても上記反転等の不具合を生じない。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
C 0 9 D 161/28

識別記号

F I
C 0 9 D 161/28

テマコード (参考)

Fターム(参考) 4D075 AE09 CA47 DB02 DC12 EB33
EB35 EB52 EB56
4J038 DA161 DA162 DA192 DD001
DD002 DD021 DD111 DD131
GA06 KA03 MA14 NA01 NA03
NA04 NA24 PA03 PA07 PB07
PC02 PC03 PC08